



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11) 155 771

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 07 C 69/66

C 07 C 67/03

C 07 C 67/08

B 01 J 23/14

C 11 C 3/10

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(1) WP C 07 C/ 218 667

(22) 28.01.80

(45) 07.07.82

(1) ADW DER DDR, BERLIN; DD;

(2) NEUMANN, GERT, DR. DIPL.-CHEM.; BECKER, ROBERT, DR. DIPL.-CHEM.;  
THIELE, LOTHAR, DR. DIPL.-CHEM.; SCHULZ, GUENTER, DR. DIPL.-CHEM.; DD;  
KNORR, GOTTFRIED, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(3) siehe (72)

(4) ADW DER DDR, ZI FUER ORGANISCHE CHEMIE, BUERO FUER PATENT- UND NEUERERWESEN,  
1199 BERLIN, RUDOWER CHAUSSEE 5

## (4) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HYDROXYLGRUPPEN ENTHALTENDEN CARBONSAEUREESTERN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylgruppen enthaltenden Carbonsaeureestern durch Umesterung von hydroxylgruppenhaltigen Carbonsaeureestern bzw. durch Veresterung von langkettigen Carbonsaeuren mit mehrwertigen, gegebenenfalls sekundäre OH-Gruppen enthaltenden Alkoholen in Anwesenheit von Zinn-Schwefel-Katalysatoren. Hydroxylgruppenhaltige Carbonsaeureester sind als Polyolkomponenten fuer die Polyurethansynthese geeignet. Durch den erfindungsgemäÙen Zusatz von katalytisch wirksamen Zinnverbindungen der allgemeinen Formel  $R_mSnX_{4-m}$  und/oder  $SnY_2$ , wobei X und Y fuer schwefelhaltige Substituenten stehen, in das Umesterungs- bzw. Veresterungssystem gelingt die Synthese von Carbonsaeureestern mit einem erhoekten Hydroxylgruppengehalt bei einem nur sehr geringen Anteil an neugebildeten Doppelbindungen infolge Dehydratisierung unter guenstigen Temperatur-Zeit-Bedingungen. Die erhaltenen Polyolprodukte fuehren bei der Polyurethangewinnung zu hellen, sehelastischen Produkten, die auf Grund ihres extrem niedrigen Anteils an wasserloeslichen, reduzierend wirkenden Verunreinigungen speziell fuer den Einsatz in der Medizintechnik geeignet sind.

#### Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Hydroxylgruppen enthaltenden Carbonsäureestern

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylgruppen enthaltenden Carbonsäureestern durch Umesterung von hydroxylgruppenhaltigen Carbonsäureestern beziehungsweise durch Veresterung langkettiger Carbonsäuren mit mehrwertigen, gegebenenfalls sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden Alkoholen unter Zusatz von Zinn-Schwefel-Katalysatoren. Derartige Carbonsäureester sind als Polyolkomponente für die Polyurethansynthese verwendbar.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, für Umesterungsreaktionen Schwefelsäure, Aryl- und Alkylsulfonsäuren, Zink- und Zinnchlorid, Aluminium-, Kobalt-, Blei-, Magnesium-, Zinn- und Zinkseifen als Katalysatoren zu verwenden. Des weiteren werden Alkali- und Erdalkalimetalle in Form von Alkoholaten, Carbonaten oder Boraten, Bleiglätte und Magnesiumoxid als katalytisch wirksame Verbindungen für die Umesterung von Carbonsäureestern mit Alkoholen beschrieben. Viele dieser bekannten Katalysatoren sind jedoch nur in begrenztem Umfang einsetzbar, da mit ihrer Verwendung eine Reihe von Nachteilen

verbunden ist, die sich u. a. in einer geringen katalytischen Wirksamkeit, in der Begünstigung einer Dehydratisierungsreaktion, insbesondere bei Einsatz von hydroxylgruppenhaltigen Fetten und Ölen, und/oder in einer ungenügenden Löslichkeit, vor allem in höhermolekularen Alkoholen, Carbonsäuren oder Estern, äußern.

Als ein besonders geeigneter Katalysator bei der Herstellung von hochmolekularen Terephthalsäureestern wird sowohl zur Umesterung des Dimethylterephthalats als auch zur Polykondensation des Terephthalsäure-bis(ethylenglykolesters) gemäß DE-PS 1 954 959 Dibutylzinndilaurat dargestellt.

Einen weiteren schwermetallhaltigen Katalysator beschreibt die DE-PS 1 005 947 im Zusammenhang mit einem Verfahren zur Umesterung von Carbonsäureestern bei erhöhter Temperatur unter Zugabe eines Alkohols oder einer Carbonsäure. Kennzeichen ist für dieses Verfahren, daß die Umsetzung in Gegenwart

einer Organozinnverbindung durchgeführt wird, die mindestens eine Kohlenstoff-Zinn-Bindung enthält und deren weitere nicht an Kohlenstoff gebundene Valenzen durch Oxid- oder Hydroxidgruppen abgesättigt sind. Für die Polykondensation von

Bis( $\alpha$ -hydroxyalkyl)terephthalaten wird nach DE-PS 1 950 997 ein Katalysatorsystem vorgeschlagen, das aus Antimon- und Zinnverbindungen besteht, wobei eine Vielzahl organischer Zinnverbindungen mit Sn-O-Bindungen eingesetzt wird. Nach US-PS 3 936 421 wird für die Herstellung von Terephthalsäure-

estern ein Katalysatorsystem aufgezeigt, das im wesentlichen aus einem Titan-tetraalkylester besteht und zusätzlich Zinnverbindungen als Cokatalysator enthält. Als Beispiel für einen Cokatalysator wird u. a. Dibutylzinn-sulfid genannt.

Zur Gewinnung hochmolekularer Polyester durch Veresterung langkettiger Dicarbonsäuren, wie Azelainsäure, mit mehrwertigen, ausschließlich primäre Hydroxylgruppen enthaltenden Diolen, wie 1,8-Octandiol, wird nach US-PS 3 846 459 eine vorzugsweise polymere schwefelhaltige Zinnverbindung beschrieben, die neben einer Mehrzahl von Sn-O-Bindungen auch Sn-S-Bindungen enthält.

Der Einsatz der bisher bekannten Katalysatoren bei der Umesterung natürlicher hydroxylgruppenhaltiger Fette und Öle, wie Ester der Rizinolsäure beziehungsweise Hydroxystearinsäure, sowie zur Veresterung der freien Hydroxycarbonsäuren mit niedermolekularen mehrwertigen Alkoholen führt im allgemeinen auf Grund der vorliegenden sekundären Hydroxylgruppen infolge Dehydratisierung zu einem erheblichen Anstieg der den Doppelbindungsgehalt repräsentierenden Jodzahl.

Diese Tatsache ist wohl hinsichtlich der Anwendung der Produkte in Alkydharzen von besonderem Vorteil, bedeutet jedoch für den Einsatz in Polyurethansystemen eine unerwünschte Verringerung der Funktionalität, die bekanntermaßen im Polymergerüst zu deutlich qualitätsmindernden Strukturdefekten führt. Daneben werden durch die Verwendung der üblichen Katalysatoren für Um- oder Veresterungsreaktionen mit den bezeichneten Einsatzstoffen bei den erhaltenen Reaktionsprodukten starke Verfärbungen hervorgerufen, die im Hinblick auf verschiedene Einsatzgebiete, u. a. in der Medizintechnik, bei den beispielsweise daraus hergestellten polymeren Urethanprodukten ebenfalls von deutlichem Nachteil sind. Zusätzlich besitzen so hergestellte Polymerprodukte einen erheblichen Anteil an wasserlöslichen, reduzierend wirkenden Verunreinigungen, wobei im allgemeinen hierin nachweisbare Mengen der Katalysatorverbindung enthalten sind, die ihre technischen Einsatzmöglichkeiten ebenfalls einschränken.

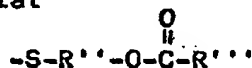
#### Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, für die Gewinnung von Um- beziehungsweise Veresterungsprodukten auf der Grundlage von natürlichen Fetten und Ölen beziehungsweise deren hydroxylgruppenhaltigen Fettsäuren sowie weiteren oligomeren Estern geeignete Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, die unter günstigen Temperatur-Zeit-Bedingungen Produkte mit einem signifikant erhöhten Hydroxylgruppengehalt bei nur sehr geringem Anteil an neugebildeten Doppelbindungen liefern und für die im Hinblick auf Farb und Verunreinigungen der daraus erzeugten

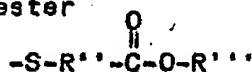
Polymeren keine Beschränkungen, insbesondere für einen Einsatz in der Medizintechnik, resultieren.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel wird erreicht mittels eines Verfahrens zur Herstellung von Hydroxylgruppen enthaltenden Carbonsäureestern durch Umesterung von hydroxylgruppenhaltigen Carbonsäureestern beziehungsweise durch Veresterung langkettiger Carbonsäuren mit mehrwertigen, gegebenenfalls sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden Alkoholen unter Zusatz katalytisch wirkender Zinn-Schwefel-Verbindungen, indem erfindungsgemäß die Reaktionskomponenten in Gegenwart von Zinnverbindungen der allgemeinen Formel  $R_m SnX_{4-m}$ , in der m ganze Zahlen von 0 bis 3 sind und R Alkylsubstituenten der allgemeinen Formel  $C_n H_{2n+1}$  mit  $n \geq 6$  und X Substituenten vom Typ Sulfid (bei  $m = 2$ ), Thiotrialkylstannyl  $-S-SnR_3$  (bei  $m = 3$ ), Thiolat  $-SR'$ , Thiodiolat



sowie Thiolcarbonsäureester



bedeuten, wobei  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  ebenfalls Alkylsubstituenten der allgemeinen Formeln  $C_n H_{2n+1}$  beziehungsweise  $C_n H_{2n}$  mit  $n \geq 6$  für  $R'$  und  $n \geq 1$  für  $R''$  und  $R'''$  darstellen, und/oder Zinnverbindungen der allgemeinen Formel  $SnY_2$ , in der für Y Substituenten vom Typ Thiolat  $-SR'$ , Thiodiolat

$-S-R''-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'''$  und Thiolcarbonsäureester  $-S-R''-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'''$  stehen, deren  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  oben genannte Bedeutung besitzen, bei einer Konzentration zwischen 0,001 bis 0,1 Masse% Zinn, bezogen auf die Masse des Gesamtsystems, umgesetzt werden.

Geeignete Vertreter der erfindungsgemäß eingesetzten Reaktionsbeschleuniger sind für  $R_m SnX_{4-m}$  Dioctylzinnsulfid, Bis-(trioctylzinn)sulfid, Dioctylzinndidodecylthiolat,

Diocetylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Trioctylzinnthioethylenglykol-2-ethylhexoat sowie Diocetylzinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethylhexylester) und für  $\text{SnY}_2$  Zinn(II)-octylthiolat sowie Zinn(II)-thioethylenglykol-2-ethylhexoat.

Als hydroxylgruppenhaltige Carbonsäureester gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren sind solche Produkte anzusehen, die im Säure- beziehungsweise Alkoholrest des Esters seiten- oder endständige Hydroxylgruppen tragen, insbesondere aber der Glycerinester der Rizinolsäure, wie sie in natürlichen Fetten und Ölen vorkommen. Weitere Einsatzprodukte dieser Art bilden höhermolekulare Oligoester aus Dicarbonsäuren mit Diolen, wie Kondensationsprodukte aus Adipin- oder Phthalsäure und Ethylenglykol, Butandiol-(1.4) oder Hexandiol-(1.6), deren relative Molmassen vorzugsweise im Bereich zwischen 1000 und 5000 liegen. Eine bevorzugte Komponente für die Veresterungsreaktion ist die analog den entsprechenden natürlichen Fetten und Ölen im allgemeinen einen nur geringen Gehalt an Hydroxylgruppen aufweisende Verbindung Rizinolsäure. Es sind aber auch andere langkettige Carbonsäuren, wie Stearinsäure, Laurinsäure und Ölsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, einsetzbar. Als mehrwertige Alkohole für die erfindungsgemäße Um- beziehungsweise Veresterungsreaktion kommen vorteilhaft Verbindungen wie Trimethylolpropan, Glycerol, Pentaerythrit und Zuckeralkohole in Betracht.

Für die Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens werden die bezeichneten Zinnverbindungen mit den definierten Mengen in das Reaktionsgemisch aus hydroxylgruppenhaltigen Carbonsäureestern oder den entsprechenden freien Carbonsäuren und einem mehrwertigen Alkohol oder Gemischen derselben eingebracht. Es zeigt sich, daß die Katalysatoren im allgemeinen hierin schon in der Kälte gut löslich sind. Vorteilhaft haben sich Katalysatormengen zwischen 0,005 und 0,05 Masse% Zinn, bezogen auf das Gesamtsystem, erwiesen, insbesondere dann, wenn die erhaltenen Produkte zur Polymergewinnung für den

Einsetz in der Medizintechnik vorgesehen sind. Die Umsetzung der Reaktionskomponenten in Gegenwart der bezeichneten Zinnverbindungen erfolgt unter günstigen Temperatur-Zeit-Bedingungen, beispielsweise während einer Stunde bei 200 bis 220 °C. Während der Umsetzung empfiehlt es sich, die anfallenden flüchtigen Reaktions- und Nebenprodukte diskontinuierlich oder kontinuierlich destillativ nach an sich bekannten Methoden von dem Reaktionssystem abzutrennen, wobei sowohl der Zusatz organischer Schleppmittel, das Durchblasen von überhitztem Dampf oder inerten Gasen als auch eine Reaktionsführung unter vermindertem Druck gleichermaßen erfolgreich in Anwendung gebracht werden können. Ein Arbeiten unter vermindertem Druck ist vorzugsweise immer dann in Betracht zu ziehen, wenn relativ hochviskose Reaktionsgemische vorliegen; dies ist zum Beispiel der Fall bei der Umsetzung von Carbonsäureestern oder höhermolekularen Oligoestern mit einer Molmasse oberhalb 2000. Des weiteren ist diese Reaktionsführung dann zu bevorzugen, wenn die erhaltenen Polyolprodukte für die Urethanbildung zum Zwecke der Verwendung in der Medizintechnik in Betracht kommen, da auf diesem Wege der Anteil an in besonderem Maße die Qualität beeinträchtigenden wasserlöslichen Bestandteilen im polymeren Endprodukt wesentlich zu reduzieren ist.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal des vorgeschlagenen Verfahrens besteht darin, daß die bezeichneten Zinnverbindungen eine nur sehr geringe Ausbildung von Doppelbindungen infolge Dehydratisierung während der Umbeziehungsweise Veresterung bei den eingesetzten, sekundäre Hydroxylgruppen aufweisenden Einsatzstoffen bewirken, so daß die resultierenden Reaktionsprodukte durch einen erhöhten Hydroxylgruppengehalt gekennzeichnet sind, wodurch ihre Anwendung als Polyolkomponente für die Polyurethansynthese besonders vorteilhaft erscheint.

## Ausführungsbeispiele

## Beispiel 1 bis 4

Das katalysatorfreie beziehungsweise katalysatorhaltige Gemisch aus 330 g Rizinusöl technischer Reinheit und 135 g Trimethylolpropan wird unter kräftigem Durchspülen eines Inertgases eine Stunde auf 220 °C erhitzt. Die Katalysatorkonzentration im Reaktionsgemisch sowie die Kennwerte für die Jodzahl und der Gehalt an Monorizinooleat im Umesterungsprodukt sind nachfolgender tabellarischer Übersicht zu entnehmen; Beispiel 1 bis 3 gelten als Vergleichsuntersuchungen.

Beispiel	Katalysator	Katalysatorkonz. in %	Metallkonzentrat. in %	Jodzahl	Monorizinooleat in %
1	ohne	-	-	59	1,5
2	Zinkchlorid	0,1	0,0480	87	22
3	Dibutylzinn-dilaurat	0,1	0,0188	68	13
4	Diöctylzinn-didodecylthiolat	0,1	0,0163	61	20

Polyurethane auf der Grundlage dieser OH-haltigen Carbonsäureester und einem Präaddukt aus Toluylendiisocyanat und Rizinusöl mit einem NCO-Äquivalent 400, hergestellt durch Umsetzung äquivalenter Mengen dieser Reaktionspartner ohne Zusatz weiteren Katalysators, besitzen folgende Eigenschaften:



Bei- spiel	Shore Härte A	Farbe des Form- stoffs	reduzie- rnde Verun- reinigungen <sup>+)</sup> in ml 0,01N KMnO <sub>4</sub> - Lösung	Verdamp- fungsrück- stand <sup>+)</sup> in mg	Metall- nachweis <sup>++)</sup>
1	60	gelblich	0,3	2,9	negativ
2	85	bräunlich	2,8	9,1	positiv
3	70	gelblich	1,7	8,4	negativ
4	85	gelblich	1,3	0,6	negativ

<sup>+) Die Bestimmung der reduzierenden Verunreinigungen und des Verdampfungsrückstandes erfolgte entsprechend den Festlegungen des 2. Arzneimittelbuches der DDR</sup>

<sup>++) Der Zinknachweis wurde ebenfalls nach 2. Arzneimittelbuch der DDR durchgeführt. Der Nachweis von Zinn erfolgte dünn-schichtchromatographisch mit Dithizon als Detektionsmittel.</sup>

#### Beispiel 5 bis 8

Das katalysatorfreie beziehungsweise katalysatorhaltige Gemisch aus 310 g Sojaöl (OH-Zahl 20, Jodzahl 115) und 100 g Pentaerythrit wird unter kräftigem Durchspülen eines Inertgases eine Stunde auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsproduktes wird die abgeschiedene Menge Pentaerythrit abgetrennt. Diese Menge zeigt an, in welchem Maße eine Umesterung stattgefunden hat. Die Beispiele 5 bis 7 gelten als Vergleichsuntersuchungen.

Bei- spiel	Kataly- sator	Kataly- sator- konz. in %	Metall- konzent- rat. in %	Jod- zahl	Penta- erythrit- rückstand in g
5	ohne	-	-	89	95
6	p-Toluolsul- fonsäure	0,5	-	95	60
7	Zinkchlorid	0,1	0,0480	95	44
8	Diäthylzinn- bis-(thioäthyl- glykol-2- äthylhexoat)	0,3	0,0473	88	46

## Beispiel 9 bis 13

Zu je 250 g eines Oligoesters aus Adipinsäure und Ethylenglykol (OH-Zahl 56, Jodzahl  $< 1$ , mittl. Molmasse 2000) werden 92 g Trimethylolpropan und 62 g Butandiol-1.3 gegeben. Während des einstündigen Erhitzens auf 200 °C unter kräftigem Einleiten von Inertgas werden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches destillativ abgetrennt. Die Ausbeute an abdestilliertem Ethylenglykol und der Kennwert für die Jodzahl des Reaktionsproduktes charakterisieren den Grad der Umesterung und die Qualität der entstandenen Hydroxyverbindung; die Beispiele 9 bis 12 gelten als Vergleichsuntersuchungen.

Beispiel	Katalysator	Katalysatorkonz. in %	Metallkonzentrat. in %	Jodzahl	Ethylenglykoldestillat in g
9	ohne	-	-	1	10
10	p-Toluolsulfonsäure	0,5	-	8	35
11	Zinkchlorid	0,1	0,0480	4	40
12	Dibutylzinn-dilaurat	0,1	0,0188	2	30
13	Diöctylzinn-didodecylthiolat	0,1	0,0163	1	35

## Beispiel 14 und 15

300 g Rizinolsäure werden mit 135 g Trimethylolpropan während einer Stunde bei 200 °C unter Inertgasatmosphäre zur Reaktion gebracht. Die Menge an abdestilliertem Reaktionswasser zeigt den erreichten Umsatz an. In einem zweiten Ansatz werden 200 g Rizinolsäure mit 25 g Adipinsäure und 135 g Trimethylolpropan analog umgesetzt. Bei beiden Reaktionen dient Diöctylzinn-didodecylthiolat als Katalysator.

Bei- spiel	Kataly- sator- konz. in %	Metall- konzentrat. in %	Jod- zahl
14	0,1	0,0163	65
15	0,04	0,0065	46

Die unter Verwendung dieser OH-haltigen Carbonsäureester nach Umsetzung mit äquivalenten Mengen eines Präadduktes aus Toluylendiisocyanat und Rizinusöl mit einem NCO-Äquivalent 360 erhaltenen Polyurethane zeigen folgende Eigenschaften:

Bei- spiel	Shore Härte A	Farbe d. Form- stoffs	reduzierende Verunreinigungen in ml 0,01N KMnO <sub>4</sub> -Lösung	Verdamp- fungs- rück- stand in mg	Zinn- nachweis
14	90	gelblich	1,0	3,2	negativ
15	95	gelblich	1,2	2,5	negativ

#### Beispiel 16

300 g Stearinsäure (1,01 Mol) werden mit 150 g Adipinsäure (1,03 Mol) und 250 g Hexantriol (1,87 Mol) unter Zusatz von 3,5 g Dioctylzinnsulfid bei 200 °C und vermindertem Druck bis zu einer Säurezahl unterhalb 1 kondensiert. Die Jodzahl des Kondensationsproduktes beträgt < 1.

#### Beispiel 17 bis 19

540 g Rizinusöl werden mit 80 g Adipinsäure und 380 g Trimethylolpropan um- beziehungsweise verestert. Als Katalysator wird Dioctylzinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethylhexoat) eingesetzt. Die Kondensationsreaktion wird bei 200 ± 5 °C und einem Druck von 5 bis 50 Torr durchgeführt. Die Bildung von Trimethylolpropanmonorizinooleat erfolgt parallel zur Veresterung der Adipinsäure.

Die verschiedenen Katalysatorkonzentrationen und die erforderlichen Reaktionszeiten bis zum Erreichen einer Säurezahl unterhalb 1 des Kondensationsgemisches sind nachstehender Aufstellung zu entnehmen.

Die Ausgangsjodzahl des Reaktionsgemisches betrug 39.

Beispiel	Katalysatorkonz. in %	Reaktionszeit in Std.	Jodzahl	Gehalt an Monorizinolesat in %
17	0,01	8	44	18
18	0,03	4	41	20
19	0,10	1,5	42	21

#### Beispiel 20

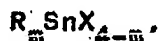
100 g Hydroxystearinsäure werden mit 30 g Glycerol unter Zusatz von 0,2 g Octylzinn-tris(thiolatoessigsäure-2-ethylhexoat) bei 180 °C und vermindertem Druck verestert. Das Reaktionsprodukt besitzt bei einer Säurezahl 1 eine Jodzahl unterhalb 1.

#### Beispiel 21

288 g Rizinolsäure (1 Mol) werden mit 62 g Ethylenglykol (1 Mol) in Gegenwart von 0,1 % Zinn(II)-thiolatoessigsäure-2-ethylhexoat bei 150 °C im Vakuum 2 Stunden verestert; OH-Zahl 370, Jodzahl 160. Die OH-Zahl zeigt an, daß keine zusätzliche Dehydratisierung eingetreten ist.

## Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Hydroxylgruppen enthaltenden Carbonsäureestern durch Umesterung von hydroxylgruppenhaltigen Carbonsäureestern beziehungsweise durch Veresterung langkettiger Carbonsäuren mit mehrwertigen, gegebenenfalls sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden Alkoholen unter Zusatz von Zinn-Schwefel-Katalysatoren, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionskomponenten in Gegenwart von Zinnverbindungen der allgemeinen Formel



in der  $m$  ganze Zahlen von 0 bis 3 sind und  $R$  Alkylsubstituenten der allgemeinen Formel  $C_n H_{2n+1}$  mit  $n \geq 6$  und  $X$

Substituenten vom Typ Sulfid  $-S-$  (bei  $m = 2$ ), Thiotrialkylstannyl  $-S-SnR_3$  (bei  $m = 3$ ), Thiolat  $-SR'$ , Thiodiolat

$-S-R''-\overset{O}{\parallel}C-R'''$  sowie Thiolcarbonsäureester  $-S-R''-\overset{O}{\parallel}C-O-R'''$  bedeuten, wobei  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  ebenfalls Alkylsubstituenten der allgemeinen Formeln  $C_n H_{2n+1}$  beziehungsweise  $C_n H_{2n}$  mit  $n \geq 6$  für  $R'$  und  $n \geq 1$  für  $R''$  und  $R'''$  darstellen,

und/oder Zinnverbindungen der allgemeinen Formel  $SnY_2$ ,

in der für  $Y$  Substituenten vom Typ Thiolat  $-SR'$ , Thiodiolat

$-S-R''-\overset{O}{\parallel}C-R'''$  und Thiolcarbonsäureester  $-S-R''-\overset{O}{\parallel}C-O-R'''$  stehen, deren  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  oben genannte Bedeutung besitzen, mit einer Konzentration zwischen 0,001 bis 0,1 Masse-% Zinn, bezogen auf die Masse des Gesamtsystems, umgesetzt werden.